

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17917

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/75		Z 9279-4H		
67/08				
C 0 7 D 303/40				
C 0 8 G 59/02	NGZ			
59/32	NHP			

審査請求 未請求 請求項の数40 FD (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-296571

(22) 出願日 平成3年(1991)10月17日

(71) 出願人 390035655

ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・カンパニー・インコーポレイテッド
UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INCORPORATED
アメリカ合衆国06817コネティカット州ダニバリー、オールド・リッジバリー・ロード39

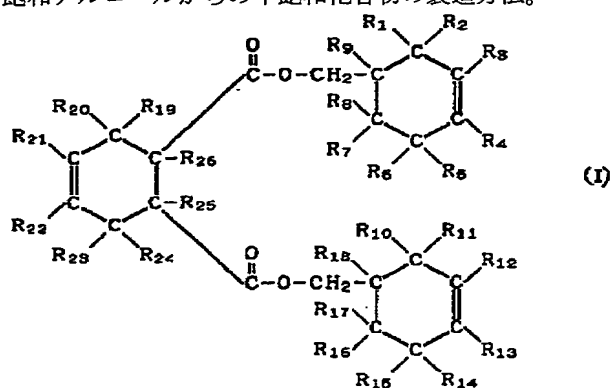
(72) 発明者 アーノルド・クリフトン・アシュクラフト
米国ニュージャージー州ハイツタウン、アールディーナンバー1ボックス355

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 三官能性不飽和化合物及びその誘導体

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 式 (I) の新規の三官能性不飽和化合物及びその混合物、その誘導体、並びに不飽和酸無水物及び不飽和アルコールからの不飽和化合物の製造方法。



(式中、 $R_1 \sim R_{26}$ は同一であっても異なってもよく、水素、フェニル又は1～約8個の炭素原子を有する置換若しくは非置換アルキル若しくはシクロアルキル基である)

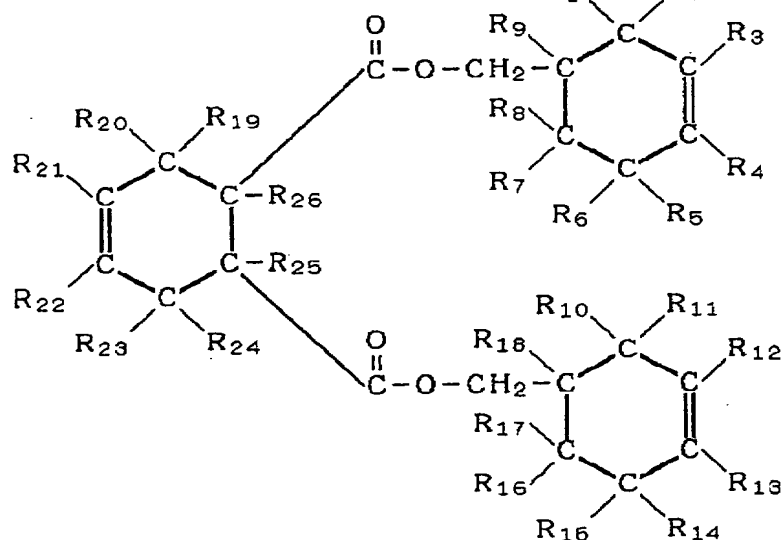
【効果】 この不飽和化合物は、周囲条件下、熱的手

段、及び放射線技術によって硬化し得る塗料、インク、シーラント及び接着剤として有用な新規の脂環式エポキシド組成物を製造するのに用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式：

* 【化 1】



I

(式中、 $R_1 \sim R_{26}$ は同一であっても異なってもよく、水素、フェニル又は 1～約 8 個の炭素原子を有する置換若しくは非置換アルキル若しくはシクロアルキル基である) の三官能性不飽和化合物。

【請求項 2】 $R_1 \sim R_{26}$ が同一であっても異なってもよく、水素、フェニル又は 1 若しくは 2 個の炭素原子を有する置換若しくは非置換アルキル若しくはシクロアルキル基である、請求項 1 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 3】 R_3 及び R_{12} がメチルであり且つ R_1 、 R_2 、 $R_4 \sim R_{11}$ 及び $R_{13} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 1 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 4】 R_4 及び R_{13} がメチルであり且つ $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_{12}$ 及び $R_{14} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 ※

※ 1 記載の三官能性不飽和化合物。

20 【請求項 5】 R_7 及び R_{15} がメチルであり且つ $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{14}$ 及び $R_{16} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 1 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 6】 R_3 及び R_{12} がメチルである、請求項 5 記載の三官能性不飽和化合物。

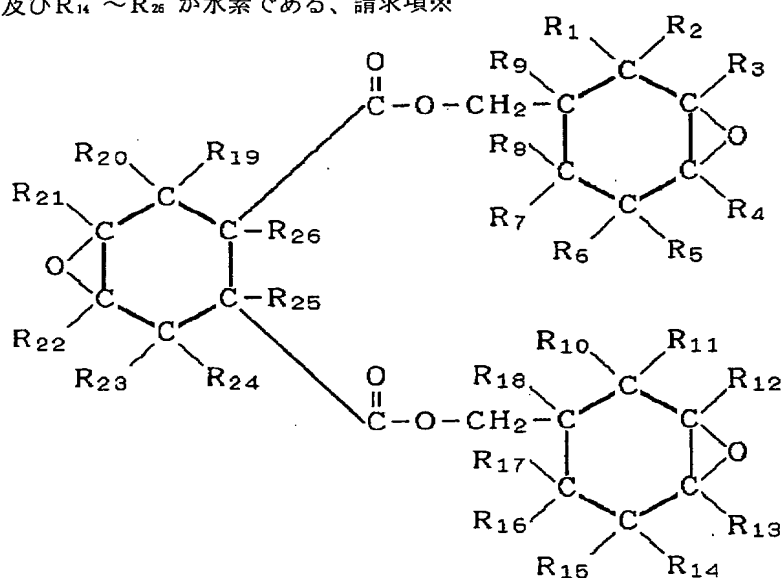
【請求項 7】 R_4 及び R_{13} がメチルである、請求項 5 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 8】 $R_1 \sim R_{26}$ が水素である、請求項 1 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 9】 請求項 1 記載の三官能性不飽和化合物の

30 エポキシ化誘導体から成る、次式：

【化 2】



II

の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 10】 $R_1 \sim R_{26}$ が同一であっても異なつて

50 いてもよく、水素、フェニル又は 1 若しくは 2 個の炭素原子を有する置換若しくは非置換アルキル若しくはシク

ロアルキル基である、請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 11】 R_3 及び R_{12} がメチルであり且つ R_1 、 R_2 、 $R_4 \sim R_{11}$ 及び $R_{13} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 12】 R_4 及び R_{13} がメチルであり且つ $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_{12}$ 及び $R_{14} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 13】 R_7 及び R_{15} がメチルであり且つ $R_1 \sim R_6$ 、 $R_8 \sim R_{14}$ 及び $R_{16} \sim R_{26}$ が水素又はメチルである、請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 14】 R_3 及び R_{12} がメチルである、請求項 13 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 15】 R_4 及び R_{13} がメチルである、請求項 13 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 16】 $R_1 \sim R_{26}$ が水素である、請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物。

【請求項 17】 次の

(a) 1～約 99 重量%の請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物

(b) 0～75 重量%の多酸

(c) 0～95 重量%の二官能性脂環式エポキシド

(d) 0～50 重量%のモノエポキシ官能性脂環式エポキシド

(e) 0～60 重量%のポリオール

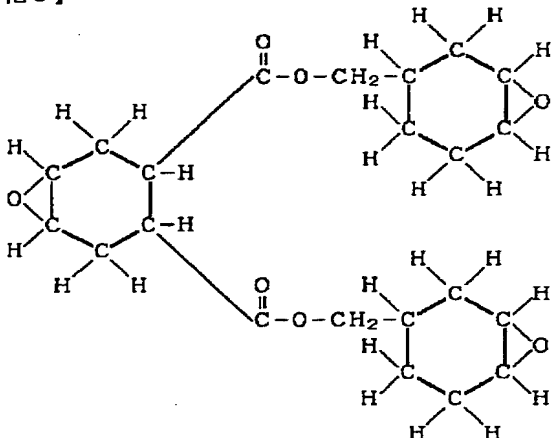
(f) 0～3 重量%の触媒、並びに

(g) 随意としての界面活性剤及び (又は) 不活性溶媒を含む、熱硬化性塗料組成物。

【請求項 18】 成分 (f) が 0.05～3 重量%である、請求項 17 記載の組成物。

【請求項 19】 三官能性脂環式エポキシド化合物が次式：

【化 3】



のものである、請求項 17 記載の組成物。

【請求項 20】 二官能性脂環式エポキシドが 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3,4-エポキシシ

クロヘキシルメチルである、請求項 17 記載の組成物。

【請求項 21】 多酸が無水フタル酸で末端キャップされたポリカプロラクトンポリオールである、請求項 17 記載の組成物。

【請求項 22】 ポリオールが無水マレイン酸で末端キャップされた、請求項 21 記載の組成物。

【請求項 23】 ポリカプロラクトンポリオールの分子量が約 300～約 2000 である、請求項 21 又は 22 記載の組成物。

【請求項 24】 次の

(a) 1～約 99 重量%の請求項 9 記載の三官能性脂環式エポキシド化合物

(b) 0～95 重量%の二官能性脂環式エポキシド

(c) 0～50 重量%のモノエポキシ官能性脂環式エポキシド

(d) 0～60 重量%のポリオール

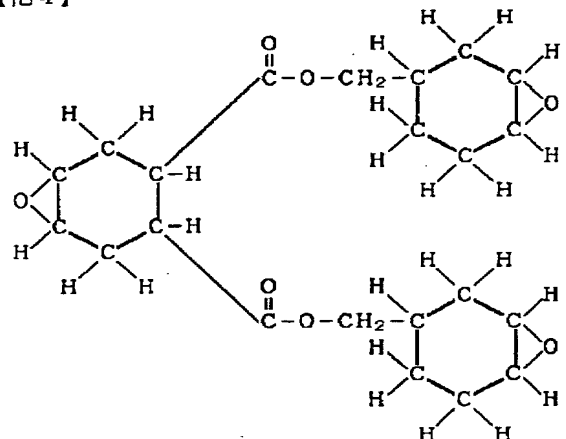
(e) 0.05～10 重量%のオニウム塩系光重合開始剤、

(f) 0～約 35 重量%のモノアクリレート又は多官能性アクリレート、並びに (g) 随意としての界面活性剤、遊離基発生性光重合開始剤及び (又は) 不活性溶媒を含む、光硬化性塗料組成物。

【請求項 25】 成分 (e) が 0.10～5 重量%である、請求項 24 記載の組成物。

【請求項 26】 三官能性脂環式エポキシド化合物が次式：

【化 4】



のものである、請求項 24 記載の組成物。

【請求項 27】 二官能性脂環式エポキシドが 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3,4-エポキシシクロヘキシルメチルである、請求項 24 記載の組成物。

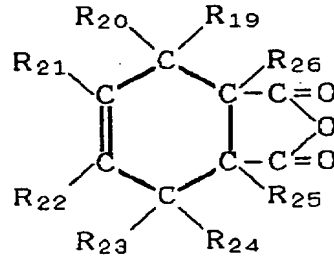
【請求項 28】 ポリオールがポリカプロラクトンポリオールである、請求項 27 記載の組成物。

【請求項 29】 ポリオールがポリエーテルポリオールである、請求項 27 記載の組成物。

【請求項 30】 請求項 17 又は 24 記載の組成物から得られる硬化フィルム。

【請求項 31】 次式：

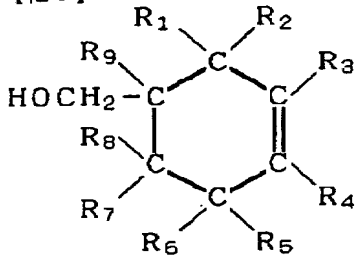
* * 【化 5】



III

の酸無水物と次の構造式：

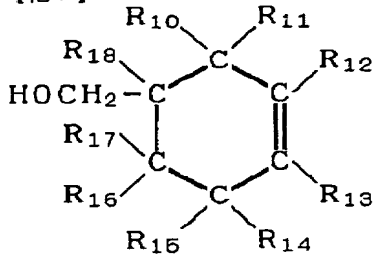
【化 6】



IV

及び

【化 7】



V

の不飽和アルコールとの反応生成物（式中、 $R_1 \sim R_{26}$ は同一であっても異なってもよく、水素、フェニル又は 1～約 8 個の炭素原子を有する置換若しくは非置換アルキル若しくはシクロアルキル基である）から成る、請求項 1 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 32】 R_3 及び R_{12} がメチルであり且つ R_1 、 R_2 、 $R_4 \sim R_{11}$ 及び $R_{13} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 31 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 33】 R_4 及び R_{13} がメチルであり且つ $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_{12}$ 及び $R_{14} \sim R_{26}$ が水素である、請求項 31 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 34】 $R_1 \sim R_{26}$ が水素である、請求項 31 記載の三官能性不飽和化合物。

【請求項 35】 請求項 31 記載の化合物のエポキシ化生成物から成る化合物。

【請求項 36】 アルコール及び酸無水物を（a）触媒の存在下で 100～300℃の温度において 2～72 時間反応させ、（b）得られた生成物を水による洗浄、蒸発、ろ過、脱色及び（又は）蒸留によって精製し、

（c）得られた生成物を約 5～90℃の温度において酸化剤と反応させ、そして（d）中和、蒸発及び（又は）蒸留によって精製する、請求項 35 記載の化合物の製造方法。

【請求項 37】 生成物を（a）溶媒又は溶媒混合物中

に溶解させ、そして（b）活性炭及び（又は）活性アルミナから成るろ過床に通すことによって脱色する、請求項 36 記載の方法。

【請求項 38】 触媒が蔞酸第一錫である、請求項 36 記載の方法。

【請求項 39】 触媒がオクタン酸第一錫である、請求項 36 記載の方法。

【請求項 40】 酸化剤が過酢酸である、請求項 36 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】二官能性脂環式エポキシドは産業上よく知られている。3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルは入手が容易であり、耐候性が良好であり且つ手頃な反応性を有するので、長年にわたって広く用いられてきている。良好な耐候性は芳香族性のないことに起因し、手頃な反応性は構造中の 2 個の脂環式エポキシド基及びこのエポキシドが次いでブレンステッド酸又は他のプロトン酸からの活性水素によって攻撃された場合のような開環した時に生成するヒドロキシル基の性状に起因する。この化合物は米国特許第 4814361 号、同第 4818776 号、同第 4874798 号及び同第 4892894 号等に詳述されたような紫外線硬化性配合物中の重要な成分となっているが、例えば紫外線によって活性化されない室温硬化性塗料における有用性は見出されていない。

【0002】放射線硬化性配合物及び他のハイソリッド、低エネルギー又は低温硬化性配合物における脂環式エポキシドの重要性のために、2 より多い官能性を有する脂環式エポキシドが要求されてきている。このような高い官能性は、初期ゲル化及び不粘着性状態の達成（これは塗布された物品を取り扱ったり、さらなる製造操作にかけたり、包装したりすることを可能にする）をもたらすのに必要とされる反応がより少ないので、より高い生産性及び硬化速度を提供する。増大した硬化速度及び生産性は、経済上の利点をもたらすのみでなく、大切なエネルギー源を節約し、そして塗料が気化して大気中へ又は溶解して水路中へというように生活圏に入り込むことがほとんどないので、環境保護にも役立つ。理想的には、溶媒を放出することなく周囲条件下で塗料を硬化させたい。

【0003】

【従来の技術】三官能性脂環式エポキシドは文献に記載されている。例えば米国特許第 2857402 号には、1, 2, 3-プロパントリオール、トリメチロールメタン、1, 1, 1-トリメチロールエタン、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、脂環式トリオール及び芳香族トリオール（例えば 1-アリルオキシ-2, 4, 6-トリメチロールベンゼン、1-フェニルプロパン-1, 2, 3-トリオール、1, 4-ベンゾピラン-3, 5, 7-トリオール）等のようなトリヒドロキシル官能性有機化合物と 3-シクロヘキセンカルボン酸との反応が記載されている。さらに、この米国特許には、2 種のこのような反応生成物をエポキシ化して 1, 1, 1-トリメチロールプロパントリス（3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）及び 1, 2, 3-プロパントリオールトリス（3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）を生成させることが例示されている。一方の場合、初めに挙げたトリエポキシドを高温において長時間硫酸と共に反応させている。しかしながら、新規の不飽和化合物、その新規のエポキシ化誘導体、それらの有用な特性範囲又はそれらの製造方法は従来示唆も開示もされていない。

【0004】

【発明の概要】本発明の新規の三官能性不飽和化合物及びその誘導体は、ある種の不飽和酸無水物及び不飽和アルコールから製造されるものである。この化合物は、ヒドロキシル基を酸無水物基と反応させる付加反応と、カルボキシル基をヒドロキシル基と反応させる縮合反応との組合せによってトリエン生成物を形成させることによって生成される。トリエン化合物は、塗料、インク、シーラント及び接着剤として有用な脂環式エポキシド化合物を製造するための中間体として有用である。本発明のエポキシドは、単独で用いて、又は他の脂環式エポキシド、グリシジルエポキシド、ポリオール、ポリカルボン*

* 酸、ビニルエーテル及びアクリレートと共に配合して、触媒を添加することなく室温において硬化し且つ触媒を用いて高温においてより迅速に硬化し得る組成物を形成させることができる。さらに、アリールスルホニウム又はヘキサフルオルリン酸-若しくはヘキサフルオルアンチモン酸ヨードニウムのような陽イオン系光重合開始剤と共に配合すれば、紫外線硬化性塗料及びインクを製造することができる。

【0005】本発明の塗料、インク、シーラント又は接着剤組成物は、装飾目的及び機能付与目的の両方のために用いることができる。最終用途には、金属、ガラス、プラスチック、木材、紙、及び板紙基材用のインク及び（又は）塗料が包含される。塗料及び（又は）インクは、電着可能な自動車用下塗り、缶塗装、家具塗料、自動車仕上げ塗り、装飾塗料、擦過傷又は引掻傷耐性を付与するためのプラスチック用保護塗料、各種基材用のオーバープリントワニス；フォトレジスト、はんだマスク及び相似被覆のような電氣的又は電子的塗料；文字又は画像情報用のインク、デュアル・イン・プレイス（dual-in-place）スイッチ又は他の最終用途のためのシーラント等として用いることができる。本発明の化合物を含有する塗料は、吹付、ロール塗布等のような様々な技術によって適用することができ、化学線、熱エネルギーへの暴露等を含む様々な技術によって硬化させることができる。

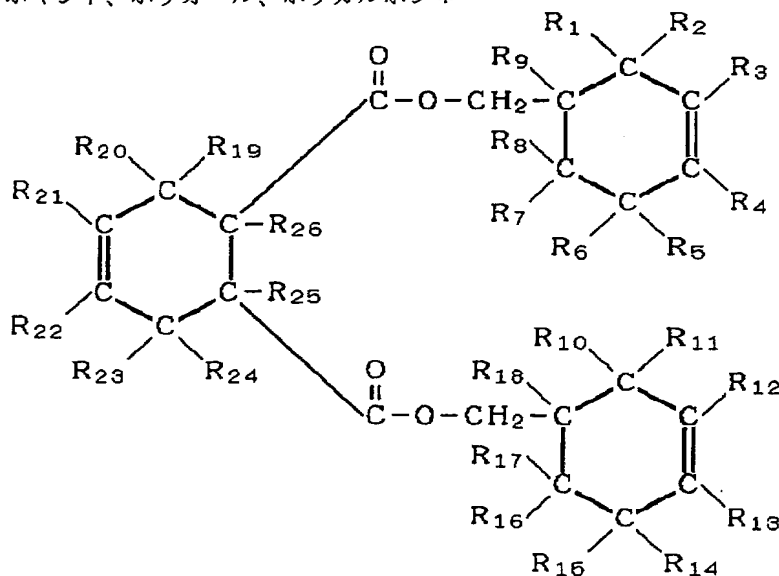
【0006】

【発明の具体的な説明】

三官能性不飽和化合物

本発明の新規の三官能性化合物は下記の構造式によって定義されるものである。新規の三官能性不飽和化合物は、次の平均構造式によって定義される：

【化 8】



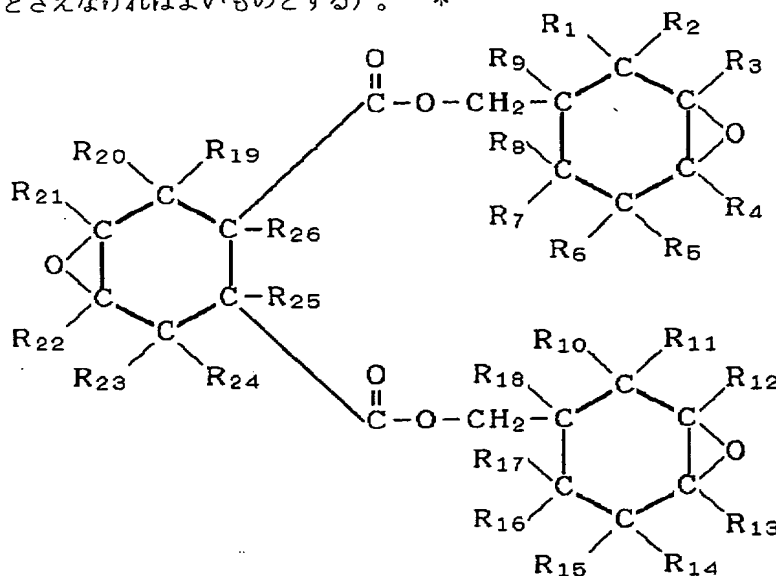
I

（式中、R₁ ~ R₂₆ は同一であっても異なってもよく、水素、フェニル又は 1 ~ 約 8 個の炭素原子、好まし

くは1若しくは2個の炭素原子を有する置換若しくは非置換アルキル若しくはシクロアルキル基であることができ、置換基は、組成物を予定される用途に使用するのを有意に妨害することさえなければよいものとする)。 *

*【0007】新規の三官能性脂環式エポキシド化合物は、平均構造式IIによって定義される：

【化9】



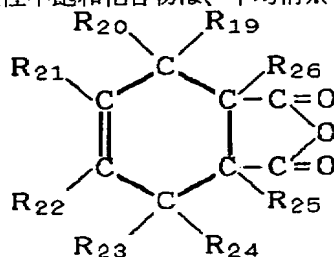
II

(式中、R₁ ~ R₂₆ は前記の通りである)。

【0008】本発明の三官能性不飽和化合物は、平均構造※

※構造III：

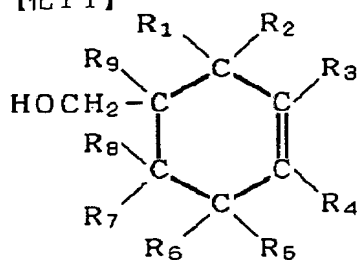
【化10】



III

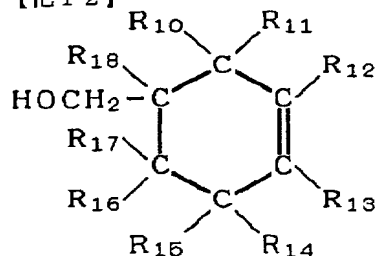
の不飽和酸無水物と平均構造式IV及び(又は) V：

【化11】



IV

【化12】

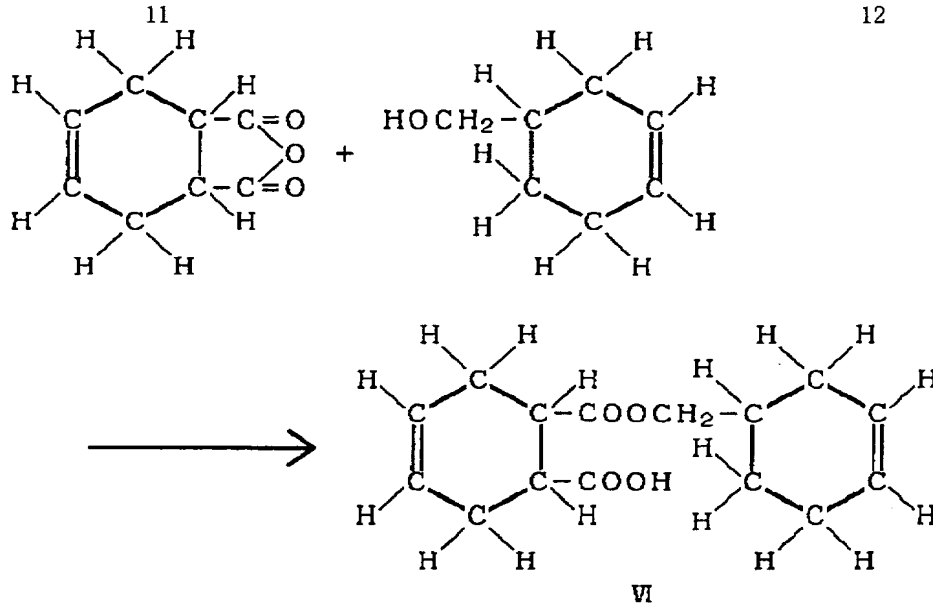


V

30 の不飽和アルコールとを反応させることによって製造される。

【0009】本発明は特定の反応機構に限定されることを意図しないが、本発明の化合物は、R₁ ~ R₂₆ が水素である場合、次の態様で生成すると考えられる。初めに、酸無水物分子が酸無水物の開環工程においてアルコールと反応して構造式VIの不飽和カルボン酸官能性中間体が生成する。

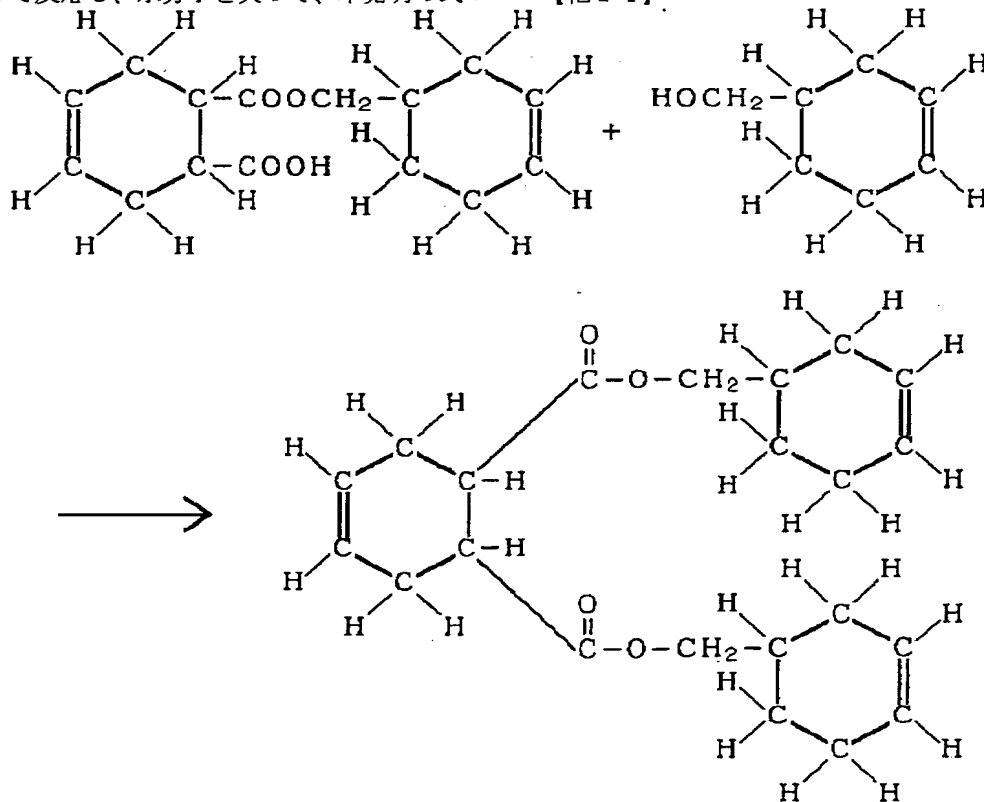
【化13】



【0010】次いで、化合物IVが別のアルコール分子と縮合反応によって反応し、水分子を失って、本発明の式*

* I の新規の三官能性不飽和化合物が生成する。

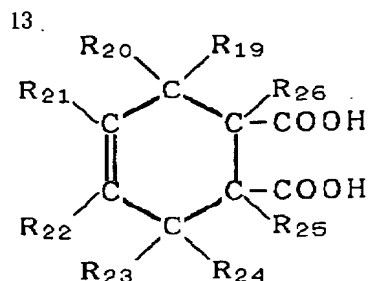
【化14】



【0011】種々の不飽和アルコールを用いると、それに対応して種々の生成物が得られるということは、当業者にはわかるだろう。さらに、酸無水物はカルボキシル基がヒドロキシル基と反応するのより早くヒドロキシル基と反応するので、所望ならば、異なる不飽和アルコー

ルを順番に供給することによって、ある種の生成物を別の種の生成物より多く生成せしめることができる。さらに、好ましさは劣るが、本発明の化合物を製造するために次の構造式VII：

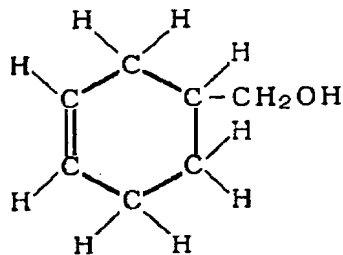
【化15】



のジカルボン酸を単独で又は不飽和酸無水物の一部と置き換えて用いることもできるということも、当業者にはわかるだろう。化合物VIIを単独で用いた場合には、化合物の生成の際に縮合反応のみが伴われるということが理解されよう。

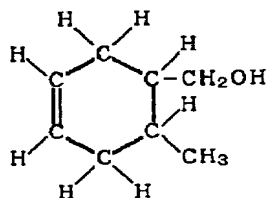
【0012】本発明の三官能性不飽和化合物の製造において用いるのに適した不飽和アルコールIV及びVには、次のものが包含される：・テトラヒドロベンジルアルコール（シクロヘキセン-1-メタノールともいう）

【化16】



・6-メチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール

【化17】



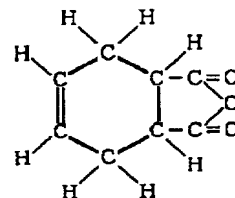
- ・3-メチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・4-メチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・4, 6-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・2-ブチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・6-エチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・1-メチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・1-エチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・3, 6-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・4, 6-ジメチル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・3-フェニル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・6-フェニル-3-シクロヘキセン-1-メタノール
- ・2, 5-ジメチル-2-フェニル-3-シクロヘキセン-1-メタノール等。好ましい不飽和アルコールは3-シクロヘキセン-1-メタノール及び6-メチル-3-シクロヘキセン-1-メタノールである。

VII

【0013】本発明の三官能性不飽和化合物の製造において用いるのに適した不飽和酸無水物IIIには、次のものが包含される：

・1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物

【化18】

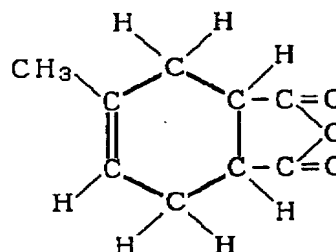


・cis-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物

・混合メチル-cis-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物

・4-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物

【化19】

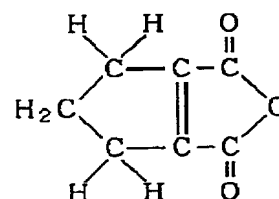


・5-メチル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物

等。前記のように、本発明の不飽和化合物の製造のために、これらの酸無水物に対応するジカルボン酸を単独で又は酸無水物と組合せて用いることもできる。

【0014】本発明の特定の具体例において、テトラヒドロベンジルアルコールとの反応によって新規の化合物を製造するために、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸無水物

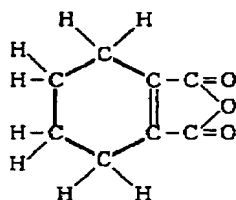
【化20】



無水マレイン酸及び3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物

15

【化21】



等を用いることができる。

【0015】反応用の触媒は縮合反応に用いられるものであり、萘酸第一錫、萘酸亜鉛亜鉛等のような萘酸金属塩；オクタン酸第一錫、オクタン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート等のようなアルカン酸金属塩；アルミン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムと酢酸アルミニウムとの混合物、重硫酸ナトリウム等；チタン酸トリイソプロピル、チタン酸ブチル等のような有機チタン酸エステルが包含される。好ましい触媒には、萘酸第一錫及びオクタン酸第一錫が包含される。

【0016】反応は、約100℃～約300℃、好ましくは約110℃～約250℃の温度において実施することができる。反応は大気圧において実施することができ

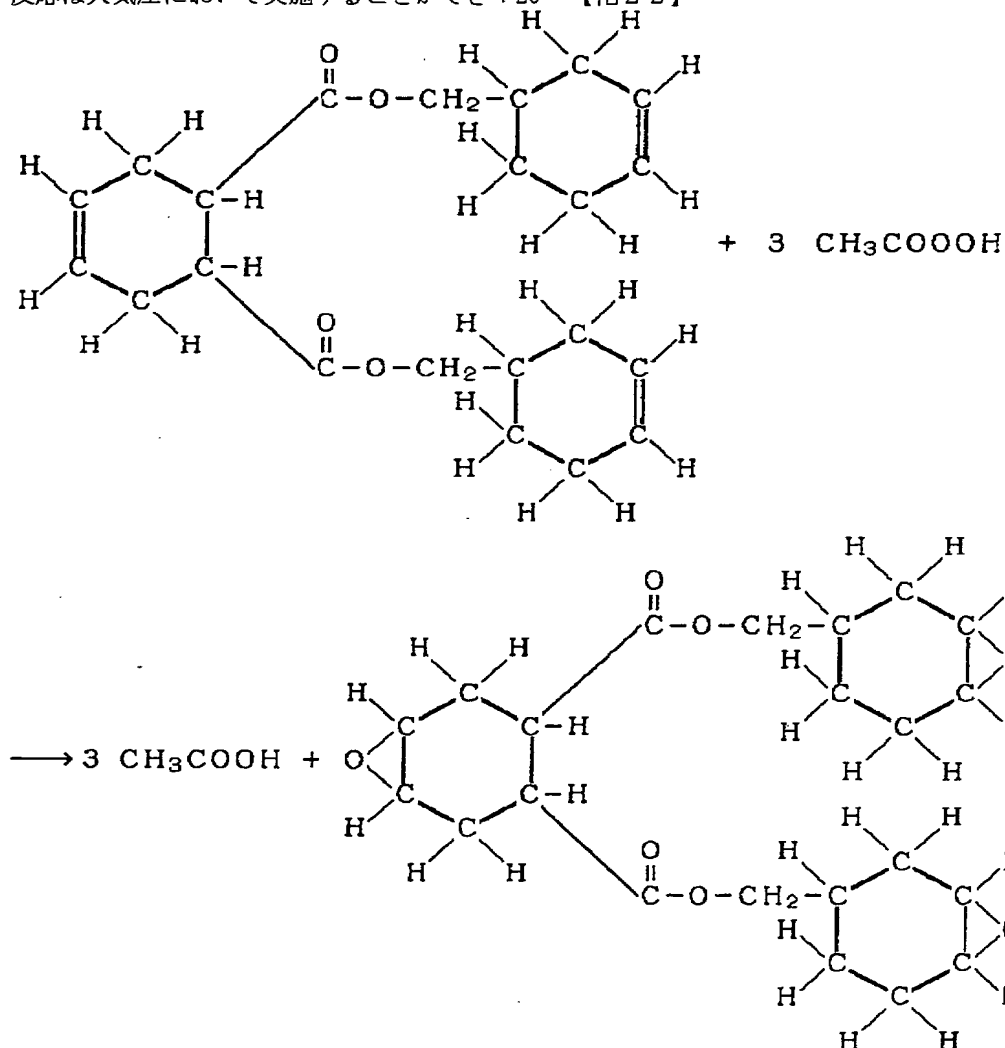
16

*るが、それより高い又は低い圧力を採用することもできる。縮合水の除去を促進するために、大気圧又はそれより低い圧力において反応を実施するのが好ましい。反応は、約2～72時間又はそれ以上の期間実施されるが、反応時間の長さは、用いた反応成分、反応成分の比、触媒、及び反応温度に依存する。縮合水を共沸除去するのに適した溶媒を反応混合物に添加することができる。このような溶媒には、エチルベンゼン、キシレン、並びに縮合反応の分野の当業者に周知の他の有機溶媒が包含される。所望ならば且つ（又は）必要ならば、三官能性不飽和化合物の溶液を例えば活性アルミナで覆われた活性炭の床に通すことによって、生成物の色を顕著に改善することができる。好適な溶媒は、ヘプタン、ヘプタンと酢酸エチルとの混合物等である。

【0017】三官能性脂環式エポキシド

本発明の新規の三官能性脂環式エポキシド化合物IIは、例えば下記の反応式のように、本発明の三官能性不飽和化合物Iと過酢酸のようなエポキシ化剤とを反応させることによって製造される。

【化22】



【0018】この酸化及びエポキシドの形成は、当業者によって容易に達成される。有用なエポキシ化方法は、米国特許第2716123号、同第2745847号、同第2750395号、H. リー (Lee) 及びK. ネヴィル (Neville) の『エポキシ樹脂ハンドブック (Handbook of Epoxy Resins)』 {マグロー・ヒル・ブック (McGraw-Hill Book) 社、1967年}、C. A. メイ (May) 及びY. タナカ (Tanaka) の『エポキシ樹脂の化学と技術 (Epoxy Resins Chemistry and Technology)』 {マーセル・デッカー (Marcel Dekker) 社、1973年} 並びに他の文献に記載されている。

【0019】種々のタイプのエポキシ化剤を用いることができる。これらの試薬は、過酸化水素及び酢酸のような有機酸からその場で生成させることもでき、予め過酸として生成させておいて用いることもでき、また、ジメチルジオキシラン等のようなジオキシランの形にあることもできる。エポキシ化を実施する際に用いることのできる過酸の例には、過安息香酸、過酢酸、過プロピオン酸、過カプロン酸、過モノクロル酢酸、過酪酸、過乳酸、モノ過琥珀酸、 α -ブチル過安息香酸等がある。用いる場合、過酸は通常、爆発及び他の危険を最小限にするために、酢酸エチルのような溶媒に溶解させる。

【0020】三官能性不飽和化合物は、約5℃未満〜約90℃の温度、好ましくは約10℃〜60℃の温度、特に好ましくは20〜50℃の温度においてエポキシ化剤と反応させる。反応に必要な時間は装入する反応成分の種類及び温度に応じて変化する。これはエポキシ化の化学の分野の当業者によく知られた事実である。一般的に、不飽和ポリラクトンアクリレートを生じる状態では好ましくは酢酸エチルのような好適な不活性溶媒中に溶解させた状態で含有させた反応器に、過酸溶液を注意深く非常にゆっくりと添加し、これを比較的一定の反応温度に保つ。過酸の添加速度は、所望の最高温度を越えないような速度にすべきである。発熱酸化反応が起こり、これは反応塊を所望の反応温度に冷却することによって制御される。温度制御を維持するのに必要ならば、過酸の添加速度を遅くするか又は添加を停止する。反応を急冷する方法が通常利用可能であり、例えば実験室においては氷水浴を用いることができる。次いで、反応生成物を随意に水で1回以上洗浄して副生成物の酸 (例えば過酢酸を用いた場合には酢酸) 及び酸化剤を除去する。生成した有機酸並びに不飽和ポリラクトンアクリレート及び (又は) 過酸若しくは他の酸化剤を溶解させるのに用いた溶媒を真空ストリッピングすることによって、生成物が単離される。この生成物を随意に水で1回以上洗浄してもよい。所望ならば、生成物を再び溶解させ、慣用の技術を用いた真空ストリッピング、蒸留又は他の回収方法によって再び単離することができる。

【0021】本発明の三官能性脂環式エポキシド化合物を用いた配合組成物

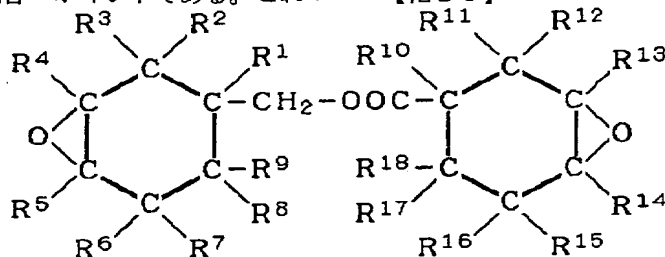
この三官能性脂環式エポキシド化合物は、塗料、インク及びシーラント組成物を製造するために、他の反応成分、ポリオール、架橋剤、顔料、充填剤、界面活性剤、スリップ剤、触媒若しくは所望ならば他の重合開始剤及び促進剤並びにこのような組成物の製造に通常用いられる他の添加剤を添加することによって、配合することができる。三官能性脂環式エポキシド化合物は、エポキシド基を種々のタイプのカルボン酸、ポリオール等のような好適な架橋剤と反応させることによって硬化して塗料、接着剤、インク及びシーラントにすることができる。本発明は全て特定の反応機構に限定されるものではなく、上記の機構及び他の機構は、製品が作られ、用いられる時にどのような様々な反応が起こっているかという実証的な説明として与えられるものである。

【0022】三官能性脂環式エポキシド化合物からホモポリマーを作ることができるが、これらは通常他の化合物と組合せて用いられ、共重合法によって最終製品が生成される。配合物は約1〜約100重量%の三官能性脂環式エポキシド化合物、好ましくは約1〜約50重量%の三官能性脂環式エポキシド化合物を含有する。例えば、三官能性脂環式エポキシドは単独で用いることもでき、互いに組合せて用いることもでき、また、他のエポキシド、ポリオール、及びビニルエステルと組合せて用いることもでき、共重合の後に有用な塗膜を形成する。組成物は、自動車用塗料、缶塗装、一般的な金属塗装、装飾塗料、フォトレジスト、相似被覆及びはんだマスクを含むエレクトロニクス塗料、コンパクトディスク及び光学ディスク用の保護塗料等、並びに印刷される言葉又は指示用、画像描写用、印刷版のような成形品用等のインク、自動車、住宅及びエレクトロニクス産業において用いられるシーラントを含む、広範な最終用途に用いることができる。塗料は様々な技術によって適用することができ、その例には、吹付塗、種々のタイプのロール塗布、浸漬被覆、電着、刷毛塗り等がある。特に有用な適用方法は、吹付塗、浸漬塗布及び電着である。塗料は、配合される系の種類に応じて、放射線、熱、空気乾燥等を含む様々な技術によって硬化させることができる。

【0023】化学線、特に紫外線によって硬化し得る塗料を製造するにあたっては、三官能性脂環式エポキシド化合物を他の脂環式エポキシド、ノボラック (Novolac) エポキシド等; ビニルエステル; ポリオール; オニウム塩、ジアゾニウム塩又は他の陽イオン系光重合開始剤; 並びに必要なならば界面活性剤と組合せる。配合される塗料には、粘度を低減させ且つ適用特性を改善するために不活性溶媒を含有させてもよく、また、配合された塗料を増粘させてスクリーン印刷若しくは他の操作に有用にするために不活性ポリマー、ヒュームドシリカ等を含有させてもよい。塗料は、約220〜400nmの範囲の放射線を出す中圧水銀灯からの紫外線に暴露することによって硬化する。

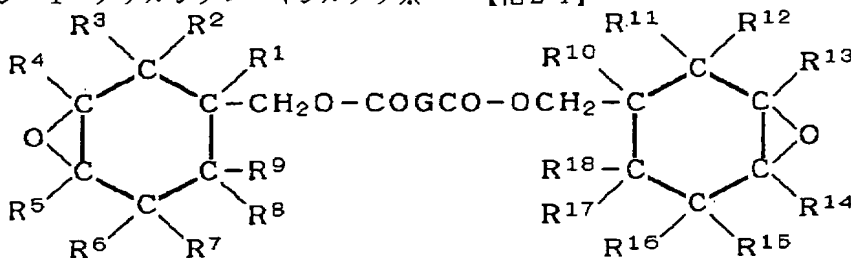
19

【0024】本発明の三官能性脂環式エポキシド化合物と組合せるための好適な脂環式エポキシドは、1分子当りに平均1個以上のエポキシド基を有するものである。好ましくは、この脂環式エポキシドは、通常1分子当りに2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシドを主要的割合で含有する混合エポキシドである。これ*



(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なってもよく、水素又は一般的に1～5個の炭素原子、好ましくは1～2個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル等である)を有する3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル。特に好ましい化合物は、 $R^1 \sim R^{18}$ が水素であるものである。上記の構造に含まれる特定化合物の中には、次のものがある：

- ・3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル
- ・3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンカルボン酸3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル※



(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一であっても異なってもよく、 $R^1 \sim R^{18}$ について前記した通りであり、Gは原子価結合又は一般的に1～10個の炭素原子、好ましくは3～6個の炭素原子を有する二価炭化水素基、例えばトリメチレン、メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、2-エチルヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン等のようなアルキレン基；1, 4-シクロヘキサン、1, 3-シクロヘキサン、1, 2-シクロヘキサン等のような脂環式基である)を有するジカルボン酸の脂環式エステルのジエポキシド。この構造に含まれる特に望ましいエポキシドは、 $R^1 \sim R^{18}$ が全て水素であり且つGが3～6個の炭素原子を有するアルキレン基であるものである。特定のジカルボン酸の脂環式エステルのジエポキシドの中には、次のものがある：

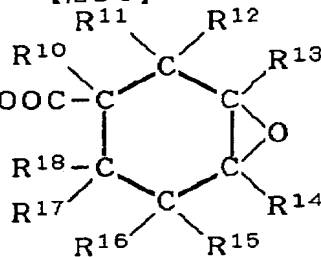
- ・蔞酸ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) 50

20

*らの脂環式エポキシドは、配合物の約0～約95重量%、好ましくは配合物の約30～約60重量%の量で存在させる。好適な脂環式エポキシドの例には、次のものがある：

【0025】(1) 次式：

【化23】



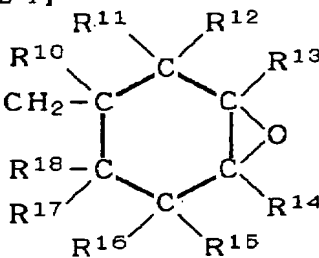
※ル

- ・6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸6-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル
- ・3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサンカルボン酸3, 4-エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル
- ・3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボン酸3, 4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル)。

他の好適な化合物は、例えば米国特許第2890194号に記載されている。

【0026】(2) 次式：

【化24】



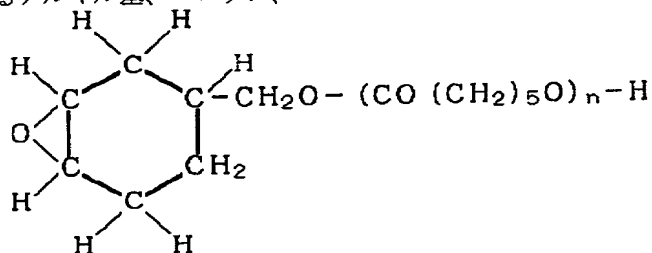
- ・アジピン酸ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)
- ・アジピン酸ビス (3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)
- ・ピメリン酸ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)

等。他の好適な化合物は、例えば米国特許第2750395号に記載されている。

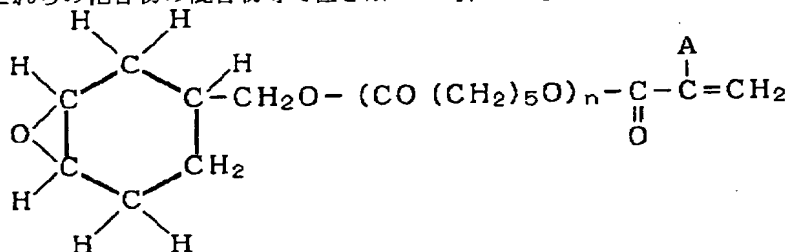
【0027】他の有用な脂環式ジエポキシドには、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スプロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン、この化合物のハロゲン又は一価炭化水素誘導体等、米国特許第3318822号にさらに記載されたもの；シクロペンタジエンジエポキシド、シクロヘキサンジエポキシド等が包含される。好ましい脂環式ジエポキシドは、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3, 4-エ

ポキシシクロヘキシルメチル、アジピン酸ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)又はそれらの混合物である。

【0028】組成物には、反応性希釈剤として機能し且つ全体的な塗料特性に寄与する脂環式モノエポキシドを含有させることができる。このモノエポキシドは、シクロヘキセンオキシドのような不飽和モノエポキシド又は1〜約6個の炭素原子を有するアルキル基、ハロゲン、*



(式中、nは1〜約5である)のポリラクトンエポキシド、及びカプロラクトンがメチルカプロラクトン、バレロラクトン、エナントラクトン、プロピレンオキシド、エチレンオキシド又はこれらの化合物の混合物等で置き※



(式中、Aは水素又はメチルである)のアクリル化及びメタクリル化ポリラクトンエポキシド、及びカプロラクトンがメチルカプロラクトン、バレロラクトン、エナントラクトン、プロピレンオキシド、エチレンオキシド又はこれらの化合物の混合物等で置き換えられた同様のアクリル化エポキシドを挙げることができる。脂環式モノエポキシドは、用いる脂環式エポキシドの0〜約50重量%、好ましくは0〜約30重量%、特に好ましくは0〜約20重量%の量で組成物中に用いることができる。

【0029】所望ならば、本発明の三官能性脂環式エポキシド化合物を含有する放射線硬化性配合物中に少量のグリシジルエポキシド、例えばビスフェノールのグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシフェノールノボラック樹脂、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル等を用いることができる。

【0030】種々のビニルエーテルを本発明の放射線硬化性配合物中に用いることができる。好適なビニルエーテルの例には、米国特許第4645781号に記載されたようなジヒドロピラニル及びジ(ジヒドロピラニル)化合物、ジエチレングリコールビニルエーテル、トリエチレングリコールビニルエーテル等(それらの多くは、J. V. クリヴェロ (Crivello)、J. L. リー (Lee) 及びD. A. コニオン (Conion) によって『プロシ

* エステル基、カプロラクトン基、アルキレンオキシド基、ビニル基等で置換されたモノエポキシドであってよい。モノエポキシドの例としては、リモネンモノエポキシド、4-ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、ノルボルネンモノエポキシド、 α -ピネンモノエポキシド、シクロヘキセンモノエポキシド; 次の構造:

【化25】

※ 換えられた同様のエポキシド; アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル等; 次の構造:

【化26】

ーディングス・オブ・ラディエイション・キュアリング (Proceedings of Radiation Curing) IV』、第4〜28頁(1982年)に記載されている}がある。

【0031】三官能性脂環式エポキシド化合物を含有する放射線硬化性配合物中に種々のポリオールを用いることができる。これらの例には、一官能性、二官能性、三官能性及びより多官能性のカプロラクトン並びに他のラクトンポリオール; アルキレンオキシドポリオール、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びコポリマー状エチレンオキシド/プロピレンオキシドポリオール、エチレンオキシド末端キャップされたプロピレンオキシドポリオール、エステルジオール-204の4モル-エトキシラートのようなエステルジオールのアルキレンオキシド誘導体; ポリマーポリオール; ポリエステルポリオール、例えばヘキサジオールアジペート、ブチレンアジペート、エチレングリコールアジペート; ポリ(テトラメチレンオキシド)ポリオール、ヒドロキシル側基含有ポリマー、例えば塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコールターポリマー、スチレン/アリルアルコールコポリマー、酢酸ビニル/ビニルアルコールコポリマー等がある。ポリオールは、配合物の0〜約60重量%、好ましくは配合物の0〜40重量%の量で存在させる。

【0032】室温又は他の低温硬化性配合物を製造する

場合、ポリカプロラクトンポリオール又はアルコキシ化エステルジオール（例えばエトキシ化又はプロポキシ化2, 2-ジメトキシ-3-ヒドロキシプロピル 2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート）が無水フタル酸又は無水マレイン酸のような酸無水物によって末端キャップされた多酸が特に有用である。これらのような化合物は、米国特許第4171423号、同第4086293号、同第4086294号、同第4080318号等に記載されている。他の有用な多酸には、アクリル酸又はメタクリル酸を例えばアクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、スチレン、アクリル酸t-ブチル等；アジピン酸、蔞酸等のようなカルボン酸；並びにカルボン酸官能基を含有する他の化合物、オリゴマー及びポリマーと共重合させたアクリルコポリマーが含まれる。多酸は、約0〜約75%、好ましくは0〜約60%の量で配合物中に存在させる。

【0033】本発明の三官能性脂環式エポキシド化合物を含有する放射線硬化性配合物中に用いることのできる光重合開始剤には、代表的には、米国特許第3379653号に記載されたような金属フルオロ硼素錯塩及び三弗化硼素錯化合物；米国特許第3586616号に記載されたようなビス（ペルフルオールアルキルスルホニル）メタン金属塩；米国特許第3708296号に記載されたようなアリールジアゾニウム化合物；米国特許第4058400号に記載されたようなVIa族元素の芳香族オニウム塩；米国特許第4069055号に記載されたようなVa族元素の芳香族オニウム塩；米国特許第4068091号に記載されたようなIIIa〜Va族元素のジカルボニルキレート；米国特許第4139655号に記載されたようなチオピリリウム塩；米国特許第4161478号に記載されたようなMF₆⁻陰イオン（ここで、Mは隣、アンチモン及び砒素から選択される）の形のVIb族元素；米国特許第4231951号に記載されたようなアリールスルホニウム錯塩；米国特許第4256828号に記載されたような芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩；W. R. ワット（Watt）らによって「ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス（Journal of Polymer Science）、ポリマー・ケミストリー（Polymer Chemistry）版」、第22巻、1789頁（1984年）に記載されたようなビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド-ビス-ヘキサフルオロ金属塩（例えば燐酸塩、砒酸塩、アンチモン酸塩等）の一種以上が含まれる。好ましい陽イオン系光重合開始剤には、アリールスルホニウム錯塩、ハロゲン含有錯イオンの芳香族スルホニウム又はヨードニウム塩並びにII族、V族及びVI族元素の芳香族オニウム塩が含まれる。このような塩のいくつかは、FX-512（3M社）、UVR-6990及びUVR-6974（ユニオン・カーバイド（Union Carbide）社）、UVE-1014及びUVE-1016（ジェネラル・エレ

クトリック（General Electric）社）、KI-85（デグッサ（Degussa）社）並びにSP-150及びSP-170（アサヒ・デンカ社）として商品として入手できる。

【0034】オニウム塩系光重合開始剤は、約0.05重量%〜約10重量%、好ましくは約0.1〜約5重量%の量で配合物中に存在させることができる。光分解した場合に、これらの光重合開始剤はフラグメント化して陽イオン系の種及び遊離基の両方になり、従って脂環式エポキシド及びエチレン系不飽和分子の組合せから得られると考えられるような二元硬化系が得られるという期待が可能になる。

【0035】所望ならば種々のアクリレート及びメタクリレートを配合物中に含有させることができる。このようなアクリレートの例には、カプロラクトンアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アルコキシ化エステルジオール-204ジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アクリル酸2-エチルヘキシル、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリル化エポキシド又はエポキシアクリレート等がある。アクリレートは、配合物の約35%までを占めることができる。アクリレートをを用いる場合には所望ならば1種以上の追加の遊離基タイプの光重合開始剤を配合物に添加することができる。このような光重合開始剤の例には、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、アセトフェノン、アルキルベンゾインエーテル、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等がある。遊離基発生剤は、配合物の約0.5〜約5%、好ましくは約0.5〜約3%の量で用いられる。

【0036】本発明の三官能性脂環式エポキシド化合物を含有する放射線硬化性組成物には、次のような添加剤を含有させることができる：油状物、特にシリコンオイル、シリコン/アルキレンオキシドコポリマーのような界面活性剤、商品名モダフローズ（MODAFLOWS）の下でモンサント（Monsanto）社から入手できるもののようなアクリルポリマー、エポキシド基含有シリコンオイル、フルオールカーボン系界面活性剤；低分子量アルコール、エトキシアルコール（例えばユニオン・カーバイド社から入手できるブチルセロソルブ）、ブチルカルビトールのようなカルビトール；等、並びに塗料配合物の分野の当業者に周知の他の成分。所望ならば、放射線硬化性組成物中に種々の慣用の非塩基性充填剤（例えばシリカ、タルク、ガラスビーズ又はバブル、微小球、三水素化アルミニウム、クレー等）並びに、ゴム、粘着付与剤、非塩基性顔料等のような、光重合開始された重合反応成分を不当に妨害しない他の添加剤を含有させることもできる。

【0037】熱硬化性塗料は、上記の放射線硬化性塗料から、配合物から上記の光重合開始剤を取り除き、トリ

フル酸 (triflic acid) 塩、三弗化硼素エーテル錯化合物、三弗化硼素等のような好適な陽イオン系又はプロトン酸触媒に置き代えることによって作ることができる。しかしながら、ある種の放射線-熱二元硬化系の場合には、光重合開始剤及び触媒の両方を用いるのが望ましいこともある。特に好適な触媒はトリフル酸塩である。その理由は、これらの化合物の高品質の色特性（即ち弱色特性）及び貯蔵寿命特性（これは塩の種類及び多くのこれらの化合物を用いて配合される塗料の種類に依存する）による。これらの塩の例には、3M社からFC-5 20として入手できるトリフル酸ジエチルアンモニウム、トリフル酸トリエチルアンモニウム、トリフル酸ジイソプロピルアンモニウム、トリフル酸エチルジイソプロピルアンモニウム等（これらの多くはR. R. アーム (Arm) によって1980年10月発行のモダン・コーティングス (Modern Coatings) に記載されている）がある。熱硬化性配合物中に用いられる触媒の量は、顔料又は充填剤が全く存在しない場合、配合された塗料の約0.05重量%〜約3重量%、好ましくは約0.1重量%〜約1.0重量%、特に好ましくは約0.2重量%〜約0.8重量%である。

【0038】

【実施例】以下の実施例は、本発明を例示するものであり、その範囲を何ら限定するものではない。以下の実施例において用いた場合、次の表現及び用語は次の意味を持つ。

【0039】用語の解説

耐溶媒性（メチルエチルケトン往復摩擦）：メチルエチルケトンによる侵食に対する硬化した塗膜の耐性の測定であり、メチルエチルケトンに浸漬した布で塗膜表面を手動によって前後にこする。メチルエチルケトンに浸漬したチーズクロスで塗膜表面全体を1往復こすった場合を『メチルエチルケトン往復摩擦』1回と称する。基材に達する孔が観察されるまで往復摩擦を実施する。

【0040】鉛筆硬度：種々の硬度値を持つ鉛筆の芯を、ASTM-D3363-74に記載されたような正確に定義された方法で、鉛筆の芯が塗膜の表面を突き抜けるまで、塗膜表面に押しつける。塗膜表面を突き抜けたら傷つけたりすることがちょうどなくなる最も硬い鉛筆の芯の硬度を表面硬度とみなす。鉛筆の芯は、最も柔らかいものから最も硬いものの順に、以下の通りである：6B、5B、4B、3B、2B、B、HB、F、H、2H、3H、4H、5H、6H、7H、8H及び9H。

【0041】多酸I：無水フタル酸3モルを分子量300の三官能性ポリカプロラクトンポリオール『トーン (TONE) (商品名) 0301』(ユニオン・カーバイド社より市販) 1モルと反応させることによって製造される三官能価カルボン酸。

界面活性剤：ユニオン・カーバイド社より商品名『シルウェット (SILWET) L-7604』の下で市販されているシリコーン/アルキレンオキシドコポリマー。

FC-520：3M社より市販されているトリフル酸ジエチルアンモニウムの溶液。

TYZOR (商品名)：デュ・ポン (Du Pont) 社より市販されているチタン酸テトライソプロピルの溶液。

【0042】脂環式エポキシド-1：ユニオン・カーバイド社より市販されている3, 4-エポキシシクロヘキサカルボン酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル。

脂環式エポキシド-2：ユニオン・カーバイド社より市販されているアジピン酸ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)。

脂環式エポキシド-3：ユニオン・カーバイド社より『サイラキュア (CYRACURE) (商品名) UVR-6100』として市販されている低粘度脂環式エポキシド製品。

エポキシド-4：シェル・ケミカル (Shell Chemical) 社より『エボン (EPON) (商品名) 828』として市販されているビスフェノールAのジグリシジルエーテル。

【0043】ポリオール-1：ユニオン・カーバイド社から商品名『トーン0305』として入手できる、平均分子量540、平均ヒドロキシル価310の三官能性カプロラクトンポリオール。

ポリオール-2：クウェイカー・ケミカル (Quaker Chemical) 社から商品名『ポリメグ (POLYMEG) 1000』として入手できる平均当量500の二官能性ポリ (テトラメチレンオキシド) ポリオール

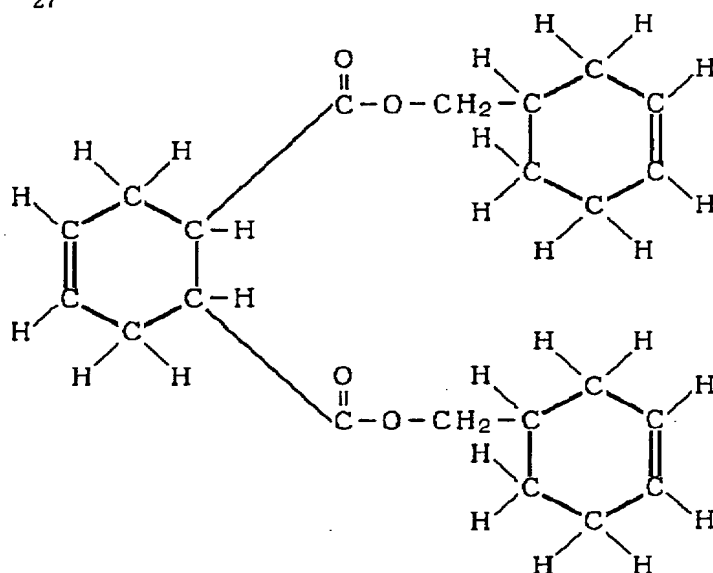
ポリオール-3：アルコ・ケミカル (ARCO Chemical) 社から商品として入手できる、平均当量501、平均ヒドロキシル価112の三官能性プロピレンオキシドポリオール。

【0044】光重合開始剤-1：ジェネラル・エレクトリック社より『UVE-1014』として、そしてユニオン・カーバイド社より『サイラキュア (商品名) UVI-6974』として市販されている、ヘキサフルオロアンチモン酸アリールスルホニウム塩を溶媒中に溶解させた溶液。

光重合開始剤-2：ジェネラル・エレクトリック社より『UVE-1016』として、そしてユニオン・カーバイド社より『サイラキュア (商品名) UVI-6990』として市販されている、ヘキサフルオロリン酸アリールスルホニウム塩を3M社製の『FX-512』のような溶媒中に溶解させた溶液。

【0045】例1：次式のテトラヒドロフタル酸ビス (テトラヒドロベンジル) の製造用触媒としてアルミン酸ナトリウムを使用

【化27】

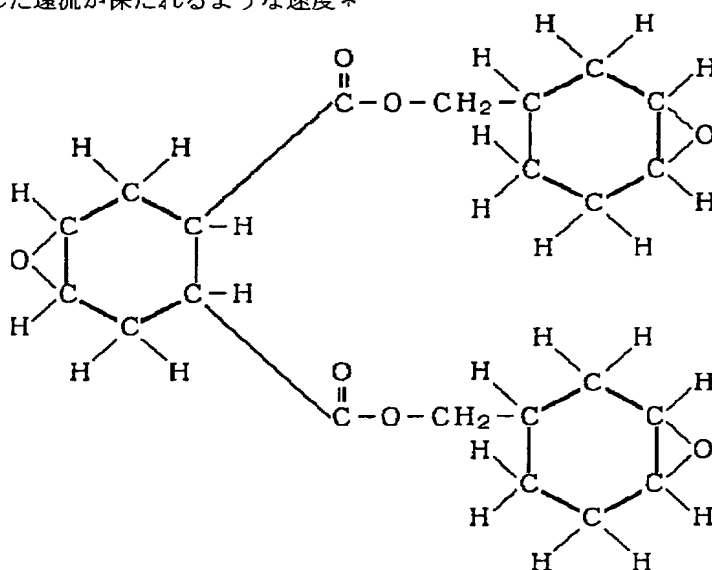


500ミリリットルの三つ口ガラス製反応フラスコから成る反応器系に機械式攪拌機、ディーン・スターク (Dean-Stark) 型トラップ付き還流冷却管、滴下漏斗及び加熱マントルを備え付けた。この反応器に共沸溶媒としてのエチルベンゼン100ミリリットル及び1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物76.08g (0.50モル) を添加した。攪拌しながら、微粉碎アルミン酸ナトリウム触媒1.9gを添加し、スラリーを加熱還流した。次いでテトラヒドロベンジルアルコール (3-シクロヘキセン-1-メタノール) 134.6g (1.2モル) を8分かけて安定した還流が保たれるような速度*

で添加した。還流下で約65時間反応を続けた。反応塊を室温まで冷却し、ろ過して、琥珀色の生成物が得られた。次いでこの生成物を真空蒸留によって精製した。核磁気共鳴研究によって、テトラヒドロフタル酸ビス (テトラヒドロベンジル) を含むトリエンが生成したことを示された。

【0046】例2：テトラヒドロフタル酸ビス (テトラヒドロベンジル) の次式のトリエポキシドへのエポキシ化

【化28】



機械式攪拌機、温度観察/温度計及び滴下漏斗と冷却管とを備えたY型アダプターを備え付けた三つ口丸底ガラス製反応フラスコから成る反応器系を機械式ジャッキ上にセットした氷水浴の上方に設置した。温度制御のための電気式加熱ガンもまた利用できるようにした。この反応器に例1において製造したテトラヒドロフタル酸ビス (テトラヒドロベンジル) 60.22gを装入し、温度

を45~47℃に調節した。次いで、酢酸エチル中23.09%の過酢酸溶液176gを35分かけてゆっくり添加した。45~47℃において3時間反応を進行させた。その後の分析によって、過酢酸含有率が一定になり、所望のトリエポキシドから成る生成物への転化が完了したことが示された。粗生成物を80℃のジャケット温度及び実験室における最高の真空を用いてポーブ (Po

pe) 型蒸発器に通すことによって精製した。この生成物は147のエポキシ当量を有していた。

【0047】例3：テトラヒドロフタル酸ビス(テトラヒドロベンジル)の製造用触媒としてタイザー(TYZOR)(商品名)TPPTを使用

例1のガラス製反応器系にさらに窒素導入管を備え付け、次いで1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物76.08g(0.50モル)、エチルベンゼン25ミリリットル及びテトラヒドロベンジルアルコール134.6g(1.20モル)を装入した。この混合物を攪拌しながら220℃に加熱し、この温度に保持しながらディーネースターク型トラップ中に縮合水を生成させた。約1時間後に水の生成速度が遅くなった。タイザーTPPT0.13gを添加した。200~220℃の温度で加熱を約18時間続けた。分析によって酸価が0.05であることが示された。温度を下げ、ディーネースターク型トラップ/冷却管を蒸留ヘッドと交換した。8mmHgの真空下で158℃ほど高い温度において真空蒸留することによってエチルベンゼン及び過剰分のテトラヒドロベンジルアルコールを除去した。蒸留がゆっくりになった時に、反応塊を95℃に冷却し、水5ミリリットル中に酸化カルシウム0.25gを含有させたスラリーを添加して触媒を失活させて塩を沈殿させた。次いで、31mmHgで164℃ほど高い温度において再び真空蒸留を開始し、続けた。蒸留が停止した時に、粗生成物を90℃に冷却し、珪藻土ろ過助剤のセライト0.2g及びヘプタン200ミリリットルを添加した。生成物をろ過して塩及びセライトを除去し、次いで回転式蒸発器に入れてヘプタンを除去した。得られたトリエン生成物は透明で、黄色だった。

【0048】例4：テトラヒドロフタル酸ビス(テトラヒドロベンジル)の製造用触媒として蔞酸第一錫を使用窒素バブラー保護付還流冷却管及びディーネースターク型トラップ、加熱マントル、温度観察付温度計、電磁式攪拌機並びに隔壁栓を備え付けた12リットルの三つ口フラスコから成る反応器系を組み立てた。この反応器に1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物2739g(18モル)及びテトラヒドロベンジルアルコール4846g(43.2モル)を装入した。反応を促進するために過剰のテトラヒドロベンジルアルコールを用いた。反応器及びその内容物を窒素で洗った。次いで、攪拌しながらこの系を、バブラー系によって供給される窒素雰囲気下で温度観察を220℃に設定して、加熱還流した。縮合水が生成し、これをテトラヒドロベンジルアルコールとの共沸蒸留によってディーネースターク型トラップ中に除去した。加熱開始後の約1時間45分で、縮合水約125ミリリットルが生成した。この時点で、縮合反応用触媒の蔞酸第一錫1.10gを添加した。反応塊の酸価は1.46だった。180~219℃の温度において約4.75時間反応を続けた。反応塊を室温ま

で冷却し、周囲条件下で一晩放置した。次いで反応器の内容物を280℃に加熱し、2.5時間後に酸価が0.1005であることがわかった。前記冷却管及びディーネースターク型トラップを取り除き、冷却管と交換した。次いで、過剰分のテトラヒドロベンジルアルコール及び他の揮発性物質を219~220℃の温度における蒸留によって除去した。粗製の褐色生成物を室温まで冷却し、次いで次のようにして脱色した。

【0049】1000gずつの粗生成物にヘプタン2000g及び酢酸エチル2000ミリリットルを添加した。次いでこの溶液を、初めに活性炭25g、次いで活性アルミナ460gを充填した3.8cm(1.5インチ)ガラス製カラムに通した。処理された生成物を次いでヘプタン、酢酸エチル及び他の低沸点揮発性物質を除去するのに十分な温度下の回転式真空蒸発器に入れた。この操作を、全ての粗生成物が処理されるまで、1000g又はそれより少ない量で繰返した。白金コバルト標準で50~70番の色を持つ所期のトリエン即ちテトラヒドロフタル酸ビス(テトラヒドロベンジル)8865.42gが得られ、その後の使用のために貯蔵した。

【0050】例5：テトラヒドロフタル酸ビス(テトラヒドロベンジル)の製造用触媒としてオクタン酸第一錫を使用

例4に記載したのと同じ装置に、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物3804.17g(25モル)及びテトラヒドロベンジルアルコール7334g(65.4モル)を添加した。反応を促進するために過剰のテトラヒドロベンジルアルコールを用いた。反応器及びその内容物を窒素で洗った。次いで、攪拌しながらこの系を、バブラー系によって供給される窒素雰囲気下で温度観察を230℃に設定して、加熱還流した。縮合水が生成し、これをテトラヒドロベンジルアルコールとの共沸蒸留によってディーネースターク型トラップ中に除去した。加熱開始後の約5.25時間で、縮合水約395ミリリットルが生成した。この時点で、縮合反応用触媒のオクタン酸第一錫2.2gを添加した。227℃の還流下で全反応時間が約23.5時間になるように一晩反応を続けた。反応塊を室温まで冷却した。酸価の測定は0.25の値を示した。次いで、残留テトラヒドロベンジルアルコールを218℃における蒸留によって除去した。得られた粗生成物を蒸留によって精製して、白金コバルト標準で55番の色を持つトリエン即ちテトラヒドロフタル酸ビス(テトラヒドロベンジル)7330.1gが得られた。これをその後のエポキシ化のために貯蔵した。

【0051】例6：攪拌機、温度制御装置、圧力制御及び供給口を備え付けた12リットルの反応器を窒素でパージし、パージを続けながら例5の生成物のテトラヒドロフタル酸ビス(テトラヒドロベンジル)2504g及び酢酸エチル150gを添加した。攪拌を開始し、反応

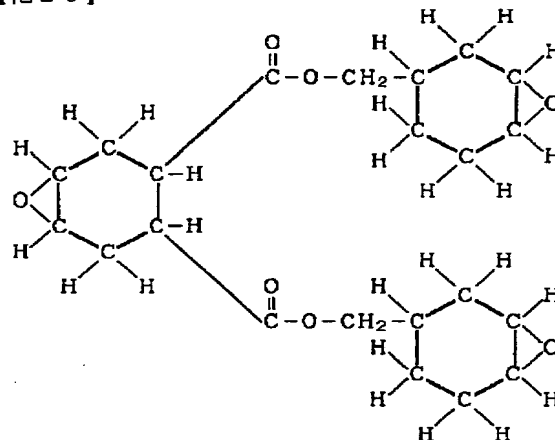
塊を25℃に加熱して保持した。酢酸エチルが還流するのに充分で但し30mmHgより大きくない真空にした。次いで過酢酸22.65%、酢酸6.36%及び酢酸エチル70.99%の過酢酸の酢酸エチル溶液を、温度を22℃～25℃の範囲に保つのに充分遅い速度で反応器にゆっくり供給した。反応の間、反応器の温度を22℃～25℃の範囲に制御するために必要な時に真空を調節した。過酢酸を添加した1時間後及びそれから30分毎に、過酢酸含有率滴定によって反応混合物を分析した。過酢酸の含有率が一定になった時（これは反応が完了したことを示す）に真空還流を用いて反応混合物を0～5℃に冷却した。次いでこの反応塊を酢酸エチル150ミリリットルで洗い流した。分析によって、この反応塊が次の組成を持つことが示された。

- ・テトラヒドロフタル酸ビス（テトラヒドロベンジル）のエポキシド・・・25.82%
- ・テトラヒドロフタル酸ビス（テトラヒドロベンジル）・・・4.17%
- ・酢酸エチル・・・50.56%
- ・酢酸・・・16.10%
- ・過酢酸・・・4.35%

【0052】次いでポープ型蒸発器を用いてこの反応塊から酢酸エチル、過酢酸及び酢酸をストリッピングした。留出物を、0～5℃の混合キシレン1740gを含有させた5リットルの受器内に採集した。この受器は0～5℃に保持した氷水浴中に入れ、ポープ型蒸発器の冷却管温度は-15℃に設定した。冷却トラップはドライアイス/アセトン浴に入れた。40mmHgに真空を設定した。反応塊を供給した約30分後に、受器を取り出し、0～5℃の混合キシレン1740gを含有させた5リットルの別の受器と交換した。次いで粗生成物を水で3回洗浄して酢酸、過酢酸及び酢酸エチルを除去し、それぞれの洗浄後にデカンテーションされたものを廃棄し*

*た。この粗生成物5937.32gは、目的化合物2490.11g、混合キシレン2561.77g、酢酸/過酢酸3.22g、酢酸エチル828.68g及び水53.54gを含有していた。10mmHg未満で15～20℃においてストリッピングすることによってキシレン及び他の揮発性物質を除去した。下記の式の化合物から成るトリエポキシド生成物を、その後の使用のために貯蔵した。

【化29】



【0053】例7～11

これらの例は、酸末端基含有カプロラクトンポリオールを用いた例6の生成物の室温硬化を記載する。下記の表に示した成分をガラス製容器内に入れ、よく混合し、6番又は34番のいずれかの線巻棒材を用いてボンダライト（Bonderite）1000番鋼板に塗布した。塗布された板を周囲条件で室温において硬化させた。非粘着性表面を得るのに必要な時間を観察し、メチルエチルケトン往復摩擦試験によって耐溶媒性を測定した。

【0054】

【表1】

成分 (g)	例7	例8	例9	例10	例11
例6のエポキシド	2.57	3.85	5.14	6.42	7.70
多酸I	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
メチルエチルケトン	4.08	4.77	5.46	6.15	6.84
界面活性剤	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10

【0055】

【表2】

6番線巻棒材を用いた結果

	例7	例8	例9	例10	例11
塗膜の厚さ (ミル)	0.35	0.20	0.25	0.25	0.20
非粘着性表面 達成時間 (時間)	5.5	4	4.5	4.5	5
メチルエチルケトン 往復摩擦試験					
1日後	なし	なし	なし	なし	なし
2日後	1	1	1	なし	1
4日後	1	8	15	15	15
7日後	1	10	20	40	25
10日後	5	15	20	45	30
鉛筆硬度					
1日後	4B	F	6H	4H	F
2日後	4B	F	H	H	H
4日後	2B	3H	5H	3H	4H
7日後	B	3H	3H	4H	4H

【表3】

3.4番線巻棒材を用いた結果

	例7	例8	例9	例10	例11
塗膜の厚さ (ミル)	1.15	1.25	1.35	1.25	1.25
非粘着性表面 達成時間 (時間)	6	5.5	5.5	6	6
メチルエチルケトン 往復摩擦試験					
1日後	3	3	なし	2	2
2日後	5	15	10	4	5
4日後	7	100	>100	>100	>100
7日後	6	>100	--	--	--
10日後	20	--	--	--	--
鉛筆硬度					
1日後	<6B	6B	<6B	5B	6B
2日後	<6B	5B	4B	4B	5B
4日後	2B	2B	HB	F	F
7日後	2B	B	F	H	H

【0056】これらの結果から、新規のトリエポキシド化合物は、被覆後すぐに非粘着性表面を展開し且つ時間の経過と共に良好な特性を示す室温硬化性塗料を製造するのに用いることができるということが示される。

【0057】例12

この例は、本発明のトリエポキシド組成物の熱硬化を記載する。系についての最低硬化温度の測定は試みなかつ

た。下記の表に示した成分をガラス製容器内に入れ、線巻棒材を用いて未処理の鋼製基材に塗布した。次いで塗膜を120℃において30分間オープン硬化させた。塗膜の厚さは約1ミルだった。

【0058】

【表4】

成分 (100部当たりの部)	対照例	例12
例6のエポキシド	--	49.5
3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸	49.5	--
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル		
メチルエチルケトン	50.0	50.0
FC-520	0.5	0.5
結果		
メチルエチルケトン往復摩擦試験	>100	>100
鉛筆硬度	2H	3H

【0059】例12の塗膜は硬く、耐溶媒性であり、対照例のジエポキシドを越える改善された硬度を有していた。

【0060】例13～17：紫外線硬化性塗料
下記の表に示した成分を琥珀色のガラス瓶に入れ、よく
攪拌した。これを20番線巻棒材を用いてボンダライト*

* (Bonderite) 37番鋼板及び厚紙素材上に塗布し、1
18W/cm (300W/インチ) の中圧水銀紫外線源
に6.1m/分 (20フィート/分) の速度で暴露し
た。平滑で光沢のある、興味深い塗膜が得られる。

【0061】

【表5】

	例13	例14	例15	例16	例17
例6のエポキシド	50.0	30.0	40.0	10.0	65.0
脂環式エポキシド-1	----	37.5	----	----	----
脂環式エポキシド-2	10.0	----	----	----	----
脂環式エポキシド-3	25.5	15.0	54.5	76.5	16.0
エポキシド-4	----	----	----	----	3.0
ポリオール-1	----	15.0	----	----	7.0
ポリオール-2	10.0	----	----	----	----
ポリオール-3	----	----	----	12.0	----
トリエチレングリコール ジビニルエーテル	----	----	3.0	----	5.0
光重合開始剤-1	----	2.0	2.0	1.0	1.5
光重合開始剤-2	4.0	----	----	----	2.0
界面活性剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0062】例18～20：三官能性脂環式エポキシド
化合物を含有する熱硬化性塗料

下記の表に示した成分を適宜なガラス又は金属製容器内
で混合し、錫板及び鋼板上に塗布し、空気循環オープン
内で硬化させた。例18～20の塗膜を120℃におい

て20分間焼付けした。平滑で光沢のある、接着塗膜が
得られた。

【0063】

【表6】

	例18	例19	例20
例6のエポキシド	65.0	30.0	10.0
脂環式エポキシド-1	-	60.0	50.0
脂環式エポキシド-2	-	-	20.0
脂環式エポキシド-3	25.0	-	-
ポリオール-1	9.0	-	10.0
トリエチレングリコール ジビニルエーテル	-	9.0	9.0
FC-520	0.5	0.3	0.5
界面活性剤	0.5	0.5	0.5
メチルアミルケトン	20.0	25.0	25.0

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
C09D 163/00

識別記号 庁内整理番号
P J A

F I

技術表示箇所